

**LATENT IMAGE PRINTING PLATE AND ITS PRODUCTION METHOD**

**Patent number:** JP2001180145  
**Publication date:** 2001-07-03  
**Inventor:** YOKOTA MASAHISA; NAKABAYASHI AKIRA;  
ISHIMURA SHUICHI  
**Applicant:** ASAHI CHEMICAL CORP  
**Classification:**  
- **International:** B41N1/14; G03F7/00; B41N1/12; G03F7/00; (IPC1-7):  
B41N1/14; G03F7/00  
- **European:**  
**Application number:** JP19990374884 19991228  
**Priority number(s):** JP19990374884 19991228

**Report a data error here**

**Abstract of JP2001180145**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a latent image printing plate having a membrane exhibiting hydrophobicity by being irradiated with light of higher energy than the band gap energy of a photocatalyst. **SOLUTION:** The latent image printing plate has the membrane containing the photocatalyst, a hydrophilic compound, and a silicone compound. By emitting light of energy higher than the band gap energy of the photocatalyst to the membrane, the contact angle at 20 deg.C of the irradiated part with water is increased by at least 10 degree than that before the irradiation.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-180145

(P2001-180145A)

(43) 公開日 平成13年7月3日(2001.7.3)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	ターコード(参考)
B 4 1 N 1/14		B 4 1 N 1/14	2 H 0 9 6
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00	5 0 3 2 H 1 1 4

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-374884

(22) 出願日 平成11年12月28日(1999. 12. 28)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 横田 昌久

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 中林 亮

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 石村 秀一

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 潜像刷版およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 光触媒のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーの光の照射により疎水性を呈する膜を有する潜像刷版を提供することを目的とする。

【構成】 光触媒と親水性化合物及びシリコン化合物を含む膜を有する刷版であって、該被膜に光触媒のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーを含む光を照射することにより、照射された部分の20℃における水との接触角が光照射前より10°以上増加することを特徴とする潜像刷版。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】光触媒と親水性化合物及びシリコン系化合物を含む膜を有し、該膜の一部で光触媒のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーを含む光を照射した部分の、20℃における該被膜と水との接触角が照射前より10°以上増加する潜像刷版。

【請求項2】請求項1に記載の潜像刷版の膜に、光触媒のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーを含む光の照射部分又は、非照射部分からなる潜像を有する潜像刷版。

【請求項3】請求項1に記載の潜像刷版の膜の一部に、光触媒のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーを含む光を照射することにより、請求項2記載の潜像を形成する潜像刷版の製造方法。

【請求項4】請求項2に記載の潜像を親水性又は、疎水性インキにより可視像とし、該親水性又は、疎水性インキを用紙に転写する印刷装置。

【請求項5】親水性基を有するヒドロシリル基含有化合物で変性された光触媒からなることを特徴とする請求項1～4に記載の潜像刷版、潜像刷版の製造方法、および印刷装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は印刷装置に用いられる刷版に関するものであり、さらに詳しくは光触媒膜を有し、光により被膜上に形成された潜像が刷版を構成する潜像刷版に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、刷版は写真技術を利用して制作されていた。例えば、ポジフィルムを作成し、PS版に焼き付け後現像することにより制作されていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】写真技術を利用した刷版の制作には、複数の工程が必要であり、刷版の制作に時間が必要であり、コストも高いという問題点があり、特に少量印刷の場合、この影響が甚大であり、刷版作成の革新が求められていた。

【0004】

【課題を解決するための手段】発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。即ち本発明の第1は、光触媒と親水性化合物及びシリコン系化合物を含む膜を有し、被膜の一部で光触媒のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーを含む光を照射した部分の、20℃における該被膜と水との接触角が照射前より10°以上増加する潜像刷版である。

【0005】発明の第2は、発明の第1記載の潜像刷版の膜に、光触媒のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーを含む光の照射部分又は、非照射部分からなる潜像を有する潜像刷版である。発明の第3は発明の1に記載の潜像刷版の膜の一部に、光触媒のバンドギャッ

プエネルギーよりも高いエネルギーを含む光を照射することにより、発明の第2記載の潜像を形成する潜像刷版の製造方法である。

【0006】発明の第4は発明の第2に記載の潜像を親水性又は、疎水性インキにより可視像とし、該親水性又は、疎水性インキを用紙に転写する印刷装置である。発明の第5は親水性基を有するヒドロシリル基含有化合物で変性された光触媒からなることを特徴とする発明の第1～4記載の潜像刷版、潜像刷版の製造方法、および印刷装置である。以下、本発明を詳細に説明する。

【0007】本発明において使用される光触媒としては、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{GaP}$ 、 $\text{InP}$ 、 $\text{GaAs}$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{NbO}_5$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{InPb}$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 等、及びこれらに $\text{Pt}$ 、 $\text{Rh}$ 、 $\text{Ru}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Fe}$ などの金属及び／又は金属の酸化物を添加あるいは固定化したものを使用することができる。これらの光触媒の中で、 $\text{TiO}_2$ （酸化チタン）は無害であり、化学的安定性にも優れるため好ましい。酸化チタンとしては、アナターゼ、ルチル、ブルッカイトのいずれも使用できる。

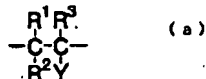
【0008】一般に微細な粒子からなる粉体は、複数の一次粒子が強力に凝集した二次粒子を形成するため、無駄にする表面特性が多い上、これら二次粒子を再度一次粒子にまで分散させるのは非常に困難である。これに対し、光触媒ゾルの場合、光触媒粒子は一次粒子に近い形で存在しているため表面特性を有効に利用でき、透明な被膜の形成が容易であるため好ましく使用することができる。特に好ましくは、一次粒子と二次粒子との混合物の体積平均分散粒子径が300nm以下の光触媒ゾルが変性後の光触媒の表面特性を有効に利用できるように望ましい。より好ましくは200nm以下、さらに好ましくは100nm以下1nm以上、さらに好ましくは80nm以下5nm以上のものが好適に選択される。

【0009】該光触媒ゾルとして酸化チタンのゾルを例にとると、例えば水を分散媒とし、その中に酸化チタン粒子が解離された酸化チタンヒドロゾル等を挙げることができる。例えば、硫酸チタンや塩化チタンの水溶液を加熱加水分解して生成したメタチタン酸をアンモニア水で中和し、析出した水を含む酸化チタンを濾別、洗浄、脱水させると酸化チタン粒子の凝集物が得られる。この凝集物を、硝酸、塩酸、又はアンモニア等の作用の下に解離させると酸化チタンヒドロゾルが得られる。また、酸化チタンヒドロゾルとしては、酸化チタン粒子を酸やアルカリの作用の下で解離させたり、酸やアルカリを使用せず必要に応じ分散安定剤を使用し、強力な圧力の下で水中に分散させたゾルも用い得る。なお、酸化チタンヒドロゾルはチタニアゾルとして市販されている。

【0010】このようなヒドロソルの粘度(20℃)は比較的低いことが望ましく、例えば、2000cPa・s~0.5cPa・s程度の範囲にあればよい。好ましくは1000cPa・s~1cPa・s、さらに好ましくは500cPa・s~1cPa・sである。本発明において使用される親水性化合物としては、下記構造単位(a)及び/又は(b)を有する数平均分子量100~1000000の化合物を挙げることができる。

【0011】

【化1】



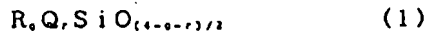
(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>はそれぞれ独立に、水素原子あるいは置換基を有しても有さなくても良い炭素数が1~20個の炭化水素基を表す。Yは、ヒドロキシル基、アミノ基、アミド基、カルボキシル基あるいはその塩、リン酸基あるいはその塩、スルホン基あるいはその塩、ポリオキシアルキレン基からなる群から選ばれた少なくとも1つの親水性基、あるいは該親水性基を有する1価の有機基を表す。)

【0012】上記親水性化合物の例としては、例えばポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、部分酸化ポリ酢酸ビニル、アクリル酸重合体(共重合体を含む)、メタクリル酸重合体(共重合体を含む)、アクリルアミド重合体(共重合体を含む)、スチレンスルホン酸重合体(共重合体を含む)、ビニルピロリドン重合体(共重合体を含む)、ポリアリルアミン、ポリエチレングリコール類、ポリエチレングリコール-ポリテトラメチレングリコール共重合体、カルボキシルメチル化セルロース、カルボキシルメチル化ニトロセルロース等を挙げることができる。

\*【0013】本発明のコーティング組成物において、上述した光触媒(A)と親水性化合物(B)は固形分重量比(A)/(B)=0.001~1000の割合で含む系が好ましい。本発明における光触媒は、シリコン系化合物(C)を含んでいても良い。シリコン系化合物を含むことによって、形成する被膜と水との接触角の光触媒のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーを含む光を照射することによる増加率がより顕著になる。

10 【0014】本発明において使用されるシリコン系化合物(C)としては、例えば下記平均組成式(1)で示される化合物を含む樹脂等を挙げることができる。該樹脂中には該平均組成式(1)で示される化合物以外にコロイダルシリカやアクリル系、エポキシ系、ウレタン系等の樹脂を含むことができる(例えばアクリル-シリコン樹脂、エポキシ-シリコン樹脂、ウレタン-シリコン樹脂等)。この場合の該樹脂中の平均組成式(1)で示される化合物量は1~80重量%が好ましい。

20 【0015】



(式中、Rは、水素原子あるいは一価の有機基の1種もしくは2種以上からなる官能基を表す。Qは、アルコキシ基、ヒドロキシ基、またはハロゲン原子を表す。0≤q<4、0≤r<4であり、0<(q+r)≤4である。)

本発明の膜は、上述した光触媒(A)とシリコン系化合物(C)を固形分重量比(A)/(C)=0.001~1000の割合で含む系が好ましい。本発明における、光触媒と親水性化合物及びシリコン系化合物(C)を含む膜の好ましい例としては、例えば下記平均組成式(2)で示される親水性基を有するヒドロキシル基含有化合物で変性された親水性化合物を有する変性光触媒からなる膜が挙げられる。

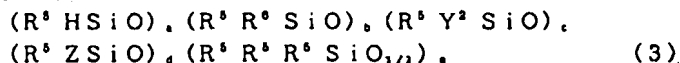


(式中、Y<sup>1</sup>は親水性基を含む一価の有機基の1種もしくは2種以上からなる官能基を表す。Rは一価の有機基の1種もしくは2種以上からなる官能基を表す。Qは、アルコキシ基、ヒドロキシ基、またはハロゲン原子を表す。0<p<4、0≤q<4、0≤r<4、0<t<4※

※であり、(p+q+r+t)≤4である。)

平均組成式(2)で表される化合物の例としては、例えば下記式(3)で表される化合物を挙げることができる。

40 【0016】

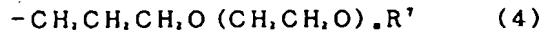


(式中、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>はそれぞれ独立に置換基を有しても有さなくても良い炭素数が1~30個の炭化水素基を表す。Y<sup>2</sup>は、カルボキシル基あるいはその塩を含む1価の基、リン酸基あるいはその塩を含む1価の基、スルホン基あるいはその塩を含む1価の基、ポリオキシアルキレン基からなる群から選ばれた少なくとも1つの親水性基を表す。Zは、エポキシ基を含む1価の基、アクリロ

50 イル基を含む1価の基、メタアクリロイル基を含む1価の基、環状酸無水物を含む1価の基、ケト基を含む1価の基、ヒドロキシル基を含む1価の基、アミノ基を含む1価の基、カルボキシル基を含む1価の基、ヒドラジド基を含む1価の基、イソシアネート基を含む1価の基、イソチオシアネート基を含む1価の基、環状カーボネート基を含む1価の基、エステル基を含む1価の基から選

ばれる反応性基を有する1価の基からなる群、及び炭素数1~30のフルオロアルキル基を含む1価の基、及び置換基を有しても有さなくても良い炭素数が1~30個の炭化水素基を含む1価の基から選ばれた少なくとも1つの有機基を表す。

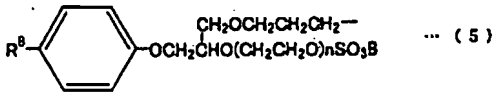
【0017】a及びcは1以上の整数であり、b、dは0又は1以上の整数である。eは0又は2である。また、 $(a+b+c+d) \leq 10000$ である。また、上記シリコン化合物は、ランダム共重合体でも、ブロック共重合体でもよい。



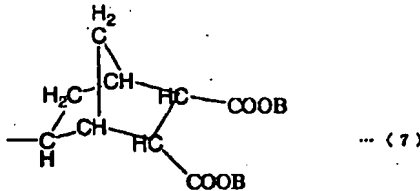
(式中、mは1~1000の整数を表す。R'は、置換基を有しても有さなくても良い炭素数が1~30個の炭化水素基を表す。)

【0018】

【化2】

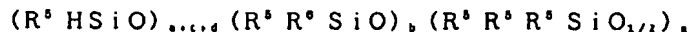


(式中、nは1~100の整数を表す。R^0は、置換基を有しても有さなくても良い炭素数が1~30個の炭化※



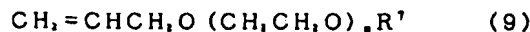
(式中、Bは各々独立して、水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又は上記式(6)で表される置換アンモニウムを表す。)

上記式(3)で示されるヒドロシリル基含有シリコン化合物は、例えば下記式(8)で表されるヒドロシリル★



(式中、R^0、R^0はそれぞれ独立に置換基を有しても有さなくても良い炭素数が1~30個の炭化水素基を表す。aおよびcは1以上の整数であり、bおよびdは0又は1以上の整数である。eは0又は2である。また、 $(a+b+c+d+e) \leq 10000$ である。また、上記ヒドロシリル基含有化合物(8)は、ランダム共重合体でも、ブロック共重合体でもよい。)

上記式(8)で表されるヒドロシリル基含有化合物に親水性基を導入するのに用いる炭素-炭素不飽和結合化合物としては、カルボキシル基あるいはその塩、リン酸基あるいはその塩、スルホン基あるいはその塩、ポリオキシアルキレン基、環状酸無水物からなる群から選ばれた☆



(式中、mは1~1000の整数を表す。R'は、置換基を有しても有さなくても良い炭素数が1~30個の炭

\*上記式(3)で表される化合物において、e=0の場合は環状シリコン化合物を表し、e=2の場合は鎖状シリコン化合物を表す。ここで、上記平均組成式(3)で示される親水性基を有するヒドロシリル基含有化合物における親水性基を含む一価の有機基(Y^2)の好ましい具体例として、例えば式(4)で表されるポリオキシエチレン基や式(5)で表されるスルホン基あるいはその塩を含む1価の基、さらには式(7)で表されるカルボキシル基あるいはその塩を含む1価の基等を挙げることができる。

\*水素基を表す。Bは、水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又は式(6)で表される置換アンモニウムを表す。



(R^0、R'^0、R'^1は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換されていないか或いはヒドロキシル基で置換されている直鎖状または分岐状の炭素数1~20のアルキル基を表す。)

20 【0019】

【化3】

30★基含有化合物と、親水性基(Y^2)を有する炭素-炭素不飽和結合化合物、及び必要に応じて他の置換基Zを有する炭素-炭素不飽和結合化合物とのヒドロシリル化反応によって得ることができる。

【0020】

☆少なくとも1つの親水性基を有するオレフィン類、アリルエーテル類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、(メタ)アクリル酸エステル類、スチレン誘導体等が挙げられる。

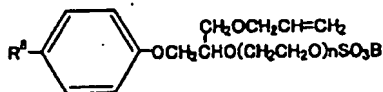
40 【0021】上記親水性基を有する炭素-炭素不飽和結合化合物の好ましい具体例として、例えば式(9)で表されるポリオキシエチレン基含有アリルエーテルや式(10)で表されるスルホン基あるいはその塩を含む1価の基を有するアリルエーテル、さらには5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物等を挙げることができる。

化水素基を表す。)

[0022]

\*【化4】

\*



... (10)

(式中、nは1~100の整数を表す。R<sup>g</sup>は、置換基を有しても有さなくても良い炭素数が1~30個の炭化水素基を表す。Bは、水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又は上記式(6)で表される置換アンモニウムを表す。)

上記式(8)で表されるヒドロシリル基含有化合物に他の置換基Zを導入するのに用いる炭素-炭素不飽和結合化合物としては、例えば式(11)で表されるパーフルオロアルキル基を有するオレフィン類、アリルエーテル類、ビニルエーテル類、(メタ)アクリル酸エステル類等を用いることができる。

[0023] - (CF<sub>2</sub>)<sub>g</sub>CF<sub>3</sub> (11)

(式中、gは0~29の整数を表す。)

また、置換基Zとして、置換基を有しても有さなくても良い炭素数が1~30個の炭化水素基を含む1価の基を導入する場合に用いる炭素-炭素不飽和結合化合物としてプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、イソブテン、5-メチル-1-ブテン、2-ヘキセン、シクロヘキセン、5-ノルボルネンの如きオレフィン類、酢酸アリル、プロピオン酸アリル、2-エチルヘキサン酸アリル、安息香酸アリル等のアリルエステル類、アリルメチルエーテル、アリルエチルエーテル、アリル-n-ヘキシルエーテル、アリルシクロヘキシルエーテル、アリル-2-エチルヘキシルエーテル、アリルフェニルエーテル、アリルグリシジルエーテル等のアリルエーテル類、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸フェニル等の(メタ)アクリル酸エステル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のビニルエーテル類、スチレン、(メタ)アクリロニトリル、クロトン酸エステル類等の他の炭素-炭素不飽和結合化合物等が挙げられる。これらのうち、1-ヘキセン、1-オクテン等の末端オレフィン類、アリルエステル類、アリルエーテル類が反応性の面で好ましい。

[0024] また、置換基Zとして、反応性基を導入するのに用いる炭素-炭素不飽和結合化合物としては、エ

ポキシ基、(メタ)アクリロイル基、環状酸無水物基、ケト基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、ヒドラジド基、イソシアネート基、チオイソシアネート基、環状カーボネート基、エステル基からなる群から選ばれた少なくとも1つの反応性基を有するオレフィン類、アリルエーテル類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、(メタ)アクリル酸エステル類、スチレン誘導体等が挙げられる。

[0025] 上記反応性基を有する炭素-炭素不飽和結合化合物の好ましい具体例として、例えばアリルグリシジルエーテル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸アリル、ジアリルエーテル、ジアリルフタレート、(メタ)アクリル酸ビニル、クロトン酸ビニル、エチレングリコールジ(メタ)アクリル酸エステル、無水マレイン酸、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5-ヘキセン-2-オン、アリルイソシアネート、アリルアルコール、エチレングリコールモノアリルエーテル、アリルアミン等を挙げることができる。

[0026] 上記炭素-炭素不飽和結合化合物と式(8)で表されるヒドロシリル基含有化合物のヒドロシリル化反応は、好ましくは触媒の存在下、有機溶媒の存在下あるいは非存在下において0~200℃で炭素-炭素不飽和結合化合物と式(8)で表されるヒドロシリル基含有化合物を接触させることにより行うことができる。ヒドロシリル化反応の触媒としては、白金族触媒、すなわちルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金の化合物が適しているが、特に白金の化合物とパラジウムの化合物が好適である。白金の化合物としては、例えば塩化白金(II)、テトラクロロ白金酸(II)、塩化白金(IV)、ヘキサクロロ白金酸(IV)、ヘキサクロロ白金(IV)アンモニウム、ヘキサクロロ白金(IV)カリウム、水酸化白金(II)、二酸化白金(IV)、ジクロロジシクロペンタジエニル-白金(II)、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-ホスフィン錯体、白金-オレフィン錯体や白金の単体、アルミナやシリカや活性炭に固体白金を担持させたものが挙げられる。パラジウムの化合物としては、例えば塩化パラジウム(II)、塩化テトラアンミンパラジウム(II)酸アンモニウム、酸化パラジウム(II)等が挙げられる。

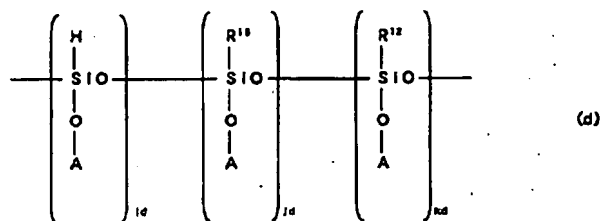
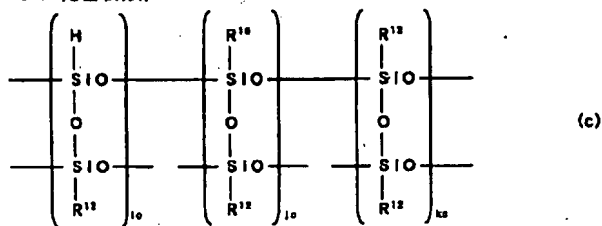
[0027] また、ヒドロシリル化反応に使用できる有

機溶媒としては、例えばトルエンやキシレン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド類、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素等のハロゲン化合物類、ジメチルスル\*

\*ホキシド、ニトロベンゼン等やこれらの2種以上の混合物が挙げられる。また、本発明において、式(2)で表される平均組成式を有する他の例として、分子中に下記平均組成式(c)で表される繰り返し単位および/または下記平均組成式(d)で表される繰り返し単位を有するシリコン化合物も挙げることができる。

【0028】

【化5】



(式(c)および式(d)において、 $R^{12}$ は下記(ア)から(ウ)の置換基から選ばれたものである。また、 $R^{13}$ は下記(イ)である。Aは、水素原子、炭素数1~30個の炭化水素基、 $-\text{SiR}^{14}\text{R}^{15}\text{R}^{16}$  ( $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ は同じであっても異なってもよく、水素原子または炭素数1~30個の炭化水素基を表す。)から選ばれた少なくとも1つの基を表す。

(ア) 水素原子。

(イ) カルボキシル基あるいはその塩を含む1価の基、リン酸基あるいはその塩を含む1価の基、スルホン基あるいはその塩を含む1価の基、ポリオキシアルキレン基からなる群から選ばれた少なくとも1つの親水性基を含む有機基。

(ウ) エポキシ基を含む1価の基、アクリロイル基を含む1価の基、メタアクリロイル基を含む1価の基、環状酸無水物を含む1価の基、ケト基を含む1価の基、カルボニル基を含む1価の基、ヒドロキシル基を含む1価の基、アミノ基を含む1価の基、アルコキシ基、ヒドロキシル基からなる群、及び置換基を有しても有さなくても良い炭素数が1~30個の炭化水素基を含む1価の基、及び炭素数1~30個のフルオロアルキル基を含む1価の基から選ばれた少なくとも1つの有機基。

【0029】また、 $0 < ic < 1$ 、 $0 < jc < 1$ 、 $0 \leq$

$kc < 1$ 、 $ic + jc + kc = 1$ であり、 $0 < id < 1$ 、 $0 < jd < 1$ 、 $0 \leq kd < 1$ 、 $id + jd + kd = 1$ である)。本発明において、上記平均組成式(2)で表される親水性基を有するヒドロシリル基含有化合物による光触媒の変性は、水及び/又は有機溶媒の存在、あるいは非存在下において、光触媒(A)と該親水性基を有するヒドロシリル基含有化合物(C')を固形分重量比(A)/(C')=0.001~1000の割合で0~150℃にて混合することにより実施できる。

【0030】この変性の操作により混合液からは水素ガスが発生する。また、例えば光触媒として酸化チタンを用いた場合、上記変性の操作により、Ti-OH基の減少がIRスペクトルにおける3630~3640  $\text{cm}^{-1}$ の吸収の減少として観測される。これらのことより上記変性光触媒は、上記平均組成式(2)で表される親水性基を有するヒドロシリル基含有化合物と光触媒との単なる混合物ではなく、光触媒がヒドロシリル基含有化合物との間に化学結合等の何らかの相互作用をもったものであることが予測できる。

【0031】ここで上記変性を行う場合、使用できる有機溶媒としては、例えばジオキサン、テトラヒドロフラン、ジメチルアセトアミド、アセトン、メチルエチルケトン、エチレングリコール、ブチルセロソルブ、エタノ

ール、メタノール等の親水性有機溶媒、及びトルエン、キシレン、ヘキサン等の疎水性有機溶媒が挙げられる。本発明のコートニング組成物には、必要により樹脂塗料を混合して使用することもできる。該樹脂塗料としては特に制限はなく、例えば油性塗料、ラッカー、溶剤系合成樹脂塗料（アクリル樹脂系、エポキシ樹脂系、ウレタン樹脂系、フッ素樹脂系、シリコン-アクリル樹脂系、アルキド樹脂系、アミノアルキド樹脂系、ビニル樹脂系、不飽和ポリエステル樹脂系、塩化ゴム系等）、水系合成樹脂塗料（エマルジョン系、水性樹脂系等）、無溶剤合成樹脂塗料（粉体塗料等）、無機質塗料、電気絶縁塗料等を例示することができる。

【0032】また、本発明のコートニング組成物には、通常塗料等に添加配合される成分、例えば顔料、充填剤、分散剤、光安定剤、湿潤剤、増粘剤、レオロジーコントロール剤、消泡剤、可塑剤、成膜助剤、防錆剤、染料、防腐剤等がそれぞれの目的に応じて選択、組み合わせて配合することができる。本発明の光触媒と親水性化合物及びシリコン系化合物(C)を含む膜を有する潜像刷版の基体は寸法的に安定なものが好ましく、紙、金属（例えばアルミニウム、アルミニウム合金、亜鉛、鉄、銅など）の板、プラスチック（例えば酢酸セルロース、硝酸セルロースなどのセルロース誘導体、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネートなど）のフィルム・板が挙げられる。これら基体の厚みは印刷機械に合わせて任意に設定して良い。これらの基体には必要に応じて、表面処理を施しても良く、例えば紙やプラスチックへの金属蒸着処理、アルミニウム等の金属への陽極酸化処理や砂目立て処理、ボール研磨等の粗面化処理、アルカリエッチング処理、中和処理などが挙げられる。

【0033】上記基体に光触媒と親水性化合物及びシリコン系化合物(C)を含む膜を形成させる方法はいかなる方法でも良いが、光触媒と親水性化合物及びシリコン系化合物(C)を含むコートニング液を塗布する方法が刷版の製造方法として簡便であり、好ましい方法である。上記のコートニング液の基材への塗布方法としては、例えばスプレー吹き付け法、フローコートニング法、ロールコート法、ディップコートニング法、スピンコートニング法、スクリーン印刷法、キャストニング法、グラビア印刷法、フレキソ印刷法等を挙げることができる。

【0034】塗布の際、必要に応じて光触媒と親水性化合物及びシリコン系化合物(C)等の成分を適当な溶媒、例えば水、アルコール類、炭化水素類、エーテル類、エステル類、アミド類等、で希釈しても良い。この被膜の厚みは特に制限はないが、通常、0.05~1000 $\mu$ mの範囲になるように塗布される。また、上記光触媒と親水性化合物及びシリコン系化合物(C)等を基材に塗布する前に、中間層としてポリマー層を設けても

良い。その際用いるポリマーは、印刷特性に重要な欠点をもたらさなければ特に制限はないが、例えば(メタ)アクリル系のモノマーやエチレン、プロピレン、スチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル等の不飽和化合物からなる重合体、シリコン重合体、含フッ素ポリマー、セルロース誘導体、等が例示できる。この中間層の厚みは特に制限はないが、通常、0.05~1000 $\mu$ mの範囲になるように塗布される。

【0035】この様にして形成された刷版を用いて、該被膜に含まれる光触媒のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーを含む光を該被膜の一部に照射することにより、その部分の20℃における水との接触角が光照射前より10°以上増加した部分疎水性膜を形成することにより潜像刷版が得られる。例えば印刷に油性のインキを用いる場合、光照射された部分はインキとなじみが良く、湿し水を同時に用いると、光照射されない部分には水が拡がり、版面上にインキ保持部分と水保持部分ができ、紙などと接触することによりその被印刷面にインキが転写される。水性のインキを用いるときには、光を照射された部分はインキをはじき、照射されない部分にインキが保持され、同様に紙などに転写される。

【0036】上記潜像刷版の製造に関してより具体的に説明する。潜像刷版の製造には、従来から行われているリスフィルムを使用し、露光する方法の他、デジタルデータから直接刷版上に記録するCTPの技術を用いる方法等も使用できる。照射する光源は光触媒吸収光を含むものなら特に制限はないが、特にCTPで用いる場合には、レーザー光が好ましい。例えば水銀灯、タングステンハロゲンランプ、その他メタルハライドランプ、キセノンランプ、ヘリウムカドミウムレーザー、水冷アルゴンレーザー、窒素ガリウムレーザー等が例示できる。

【0037】本発明の刷版は、照射光量に応じて、酸化チタン等の光触媒が光を吸収励起し、表面の水の接触角（つまり親水性・疎水性）を変化させるが、一定以上の光量を越えると変化はしなくなる。本発明においては、特にこの変化がなくなる光量まで光を照射する必要はなく、水の接触角が照射以前よりも10度以上変化すればよい。該変化に必要な照射光量は、光触媒を有する画像形成層の性質によって異なるが、好ましくは0.05~100joule/cm<sup>2</sup>、より好ましくは0.05~10joule/cm<sup>2</sup>である。

【0038】また、光照射においては相反則が概ね成立しており、例えば10mW/cm<sup>2</sup>で100秒の露光を行っても、1W/cm<sup>2</sup>で1秒の露光を行っても同じ効果が得られるので、活性光を有する限り光源の選択は自由に選択できるし、照射時間も光源に応じて選択される。上記の方法で露光された刷版は、所望により、水性水、界面活性剤などを含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液により後処理される。この様にして得られた原版は印刷装置に装着され、印刷に



供せられる。例えば親油性（疎水性）インキを用いたオフセット印刷装置の場合、版胴に原版が巻き付けられ、インキ・湿し水が供給され、親水性の非潜像領域に水が、親油性の潜像領域にインキが保持され、オフセット印刷等が行われる。

【0039】また、潜像露光、印刷を組み込んだ装置への応用も可能であり、その例として例えば、特開平10-250027号、11-123804号、123805号、123806号、123807号等が挙げられる。ホストコンピューターの指令により所定の吸収波長を含むレーザー（例えば紫外線レーザー）が本発明の刷版上を走査されてバタニングが付され、必要に応じて湿し水を付された後、インキをのせた後、通常の印刷で行われるように用紙に転写される方法が例示できる。

【0040】また、別の方式として、本発明の刷版を所定の吸収波長を含む光（例えば紫外線レーザー）により全面露光し親水化した後、サーマルヘッドを有する発熱体アレイを用い、刷版表面層と接触させることにより、バタニングを行う方法も例示できる。上記のバタニング及び印刷を一つに組み込んだ印刷装置も本発明の請求の範囲に含まれる。

#### 【0041】

【実施例】以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。実施例、比較例、合成例中の部は重量部を意味する。実施例、比較例、合成例中に用いられる各種物性の測定方法は、下記の通りである。

#### 【0042】① 体積平均分散粒子径

体積平均分散粒子径は、湿式粒度分析計（日機装（株）製 マイクロトラックUPA-9230）を使用して測定した。

#### ② 部材の水との接触角

部材の水との接触角は、接触角計（協和界面科学（株）製 CA-X150）を使用し、20℃において水滴を滴下してから1分後の接触角を測定した。

#### ③ 粘度

光触媒ヒドロゾルの粘度はB型粘度計を用いて、ロータNo. 2、回転数60rpm、20℃の条件で測定した。

#### 【0043】

【合成例1】親水性基を有するヒドロシリル基含有化合物(i)の合成。

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器に投入したジオキサン91.7部にメチルヒドロジェンシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー（商品名：KF9901、信越化学（株）製、ヒドロシリル基7.14mmol/g（カタログ値）のもの）50部を添加し、攪拌下80℃に昇温した。これにポリオキシエチレンアリルメチルエーテル（商品名：ユニオックス MUS-8、日本油脂（株）製、重量平均分子量800（カタロ

グ値）のもの）125部と塩化白金（IV）酸六水和物の5重量%イソプロパノール溶液0.5部をジオキサン83.3部に溶解した溶液を80℃にて約1時間かけて添加し、さらに80℃にて2時間攪拌を続けた後冷却することにより親水性基を有するヒドロシリル基含有化合物(i)のジオキサン溶液を得た。

【0044】得られた親水性基を有するヒドロシリル基含有化合物(i)のジオキサン溶液1.35部にブチルセロソルブ8部を添加・混合した後、1N水酸化ナトリウム水溶液8mlを添加すると26℃において19.0mlの水素ガスが発生した。水素生成量から求めた親水性基を有するヒドロシリル基含有化合物(i)のジオキサン溶液におけるヒドロシリル基量は0.55mmol/g（メチルヒドロジェンシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー当たり）に換算したヒドロシリル基量は約3.9mmol/gであった。

#### 【0045】

【合成例2】親水性基を有するヒドロシリル基含有化合物(i)で変性された光触媒の合成。

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器に投入した数平均分散粒子径10nmのアナターゼ型酸化チタンゾル（商品名：タイノックA-6、多木化学（株）製、アンモニア解膠型、TiO<sub>2</sub>濃度8重量%、平均結晶子径10nm（カタログ値）のもの）500部に合成例1で合成した親水性基を有するヒドロシリル基含有化合物(i)のジオキサン溶液23.3部を室温30℃にて約30分かけて添加し、さらに3時間攪拌を続けることにより非常に分散性の良好な、数平均分散粒子径15nmの変性酸化チタンゾルを得た。この時、親水性基を有するヒドロシリル基含有化合物(i)の反応に伴い生成した水素ガス量は26℃において250mlであった。

#### 【0046】

【合成例3】親水性基を有するヒドロシリル基含有化合物(i)で変性された光触媒オルガノゾルの合成。

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器に投入した体積平均分散粒子径14nmのアナターゼ型酸化チタンゾル（商品名：STS-02、石原産業（株）製、塩酸解膠型、TiO<sub>2</sub>濃度30重量%、平均結晶子径7nm（カタログ値）のもの）300部に水150部を添加し、攪拌下30℃に保持した。これに合成例1で合成した親水性基を有するヒドロシリル基含有化合物(i)のジオキサン溶液70部を30℃にて攪拌下約30分かけて添加し、さらに30℃にて3時間攪拌を続けることにより、非常に分散性の良好な、体積平均分散粒子径29nmの変性酸化チタンゾルを得た。この時、親水性基を有するヒドロシリル基含有化合物(i)の反応に伴い生成した水素ガス量は24℃において610mlであった。

【0047】得られた変性酸化チタンゾル440部にブ

チルセロソルブ440部を室温(23℃)で攪拌下において約10分かけて添加した後、水をエバポレーターにて減圧除去し、ブチルセロソルブで固形分調整することにより固形分6重量%のブチルセロソルブを溶媒とする非常に分散性の良好な変性酸化チタンオルガノゾルを得た。

【0048】

【実施例1】厚さ0.30mmのアルミニウム板(材質1050)を脱脂後砂目立し、アルカリ洗浄、中和処理の後、陽極酸化処理を行った。合成例2で得られた親水性基を有するヒドロシリル基含有化合物によって変性された酸化チタンゾルを処理されたアルミ板上に膜厚が2μとなるようにスプレーコーティングした後、80℃30分乾燥し、透明で平滑なコーティング膜を有する刷版を得た。

【0049】この表面にポジ画像を有するリスフィルム原稿を置き、上から石英硝子で機械的に密着した。これに光源として、500W高圧水銀灯を用い、15分間露光を行った。接触角を測定したところ、照射前は27度であり、照射後は露光部96度、非露光部27度であった。この版を、サクライ社製オリバー52片面印刷機に装着し、湿し水として純水、インキとして大日本インキ化学製Newchampion Fグロス85墨を用いて、3千枚のオフセット印刷を行った。鮮明な印刷物が得られ、刷版の損傷も見られなかった。

【0050】

【実施例2】シリコン-アクリル系コーティング剤(商品名:ピストレーターL(NSC-200A)、日本曹達(株)製、固形分20重量%のもの。光触媒コーティング剤におけるアンダーコート成膜剤である。)100部に合成例3で得た変性酸化チタンオルガノゾル150部を室温(23℃)で攪拌下において約10分かけて添加し光触媒酸化チタン組成物を得た。得られた光触媒酸化チタンゾル組成物を処理されたアルミ板上に膜厚が10μとなるようにスプレーコーティングした後、80℃30分乾燥し、透明で平滑なコーティング膜を有する刷版を得た。この表面にポジ画像を有するリスフィルム原稿を置き、上から石英硝子で機械的に密着した。これに光源として、500W高圧水銀灯を用い、15分間露光を行った。

【0051】接触角を測定したところ、照射前は26度であり、照射後は露光部88度、非露光部26度であった。この版を、サクライ社製オリバー52片面印刷機に

装着し、湿し水として純水、インキとして大日本インキ化学製Newchampion Fグロス85墨を用いて、3千枚のオフセット印刷を行った。鮮明な印刷物が得られ、刷版の損傷も見られなかった。

【0052】

【比較例1】アナターゼ型酸化チタンゾル(商品名:タイノックA-6、多木化学(株)製、アンモニア解膠型、TiO<sub>2</sub>濃度6重量%、平均結晶子径10nm(カタログ値)のもの)を処理されたアルミ板上に膜厚が10μとなるようにスプレーコーティングした後、80℃30分乾燥し、透明で平滑なコーティング膜を有する刷版を得た。この表面にポジ画像を有するリスフィルム原稿を置き、上から石英硝子で機械的に密着した。これに光源として、500W高圧水銀灯を用い、15分間露光を行った。接触角を測定したところ、照射前は28度であり、照射後は露光部31度、非露光部28度であった。この版は接触角の差が小さいため、印刷は不可能であった。

【0053】

【比較例2】シリコン-アクリル系コーティング剤(商品名:ピストレーターL(NSC-200A)、日本曹達(株)製、固形分20重量%のもの。光触媒コーティング剤におけるアンダーコート成膜剤である。)を処理されたアルミ板上に膜厚が10μとなるようにスプレーコーティングした後、80℃30分乾燥し、透明で平滑なコーティング膜を有する刷版を得た。この表面にポジ画像を有するリスフィルム原稿を置き、上から石英硝子で機械的に密着した。これに光源として、500W高圧水銀灯を用い、15分間露光を行った。接触角を測定したところ、照射前は28度であり、照射後は露光部32度、非露光部28度であった。この版は接触角の差が小さいため、印刷は不可能であった。

【0054】

【実施例3】実施例1で用いたと同様の照射前の刷版にAレーザーを円形に照射した。この刷版に親油性インキを乗せたところ、照射した通りに画像を形成し、印刷が可能となった。

【0055】

【発明の効果】本発明の光触媒と親水性化合物及びシリコン系化合物を含む膜を有する刷版は、光触媒のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーを含む光を照射による潜像刷版の製造が可能で、該潜像刷版は後処理もいらず、鮮明な印刷が可能である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H096 AA06 AA07 AA08 BA16 BA20  
EA02 EA04 LA17 LA30  
2H114 AA04 AA23 AA24 BA01 BA10  
DA05 DA08 DA43 DA50 DA51  
DA53 DA55 DA60 DA62 EA01  
EA02 FA06 GA01

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-180145

(43)Date of publication of application : 03.07.2001

---

(51)Int.Cl.

B41N 1/14  
G03F 7/00

---

(21)Application number : 11-374884

(71)Applicant : ASAHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 28.12.1999

(72)Inventor : YOKOTA MASAHISA  
NAKABAYASHI AKIRA  
ISHIMURA SHUICHI

---

### (54) LATENT IMAGE PRINTING PLATE AND ITS PRODUCTION METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a latent image printing plate having a membrane exhibiting hydrophobicity by being irradiated with light of higher energy than the band gap energy of a photocatalyst.

SOLUTION: The latent image printing plate has the membrane containing the photocatalyst, a hydrophilic compound, and a silicone compound. By emitting light of energy higher than the band gap energy of the photocatalyst to the membrane, the contact angle at 20°C of the irradiated part with water is increased by at least 10 degree than that before the irradiation.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.12.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The latent-image lithographic plate which the contact angle of the this coat and water in 20 degrees C of the part which irradiated the light which has the film containing a photocatalyst, a hydrophilic compound, and a silicone system compound, and contains energy higher than the bandgap energy of a photocatalyst with these some film increases from optical exposure before by 10 degrees or more.

[Claim 2] The latent-image lithographic plate which has the latent image which consists of the exposure part or the non-irradiating part of the light which contains energy higher than the bandgap energy of a photocatalyst in the film of a latent-image lithographic plate according to claim 1.

[Claim 3] The manufacture approach of the latent-image lithographic plate which forms a latent image according to claim 2 by irradiating the light which contains energy higher than the bandgap energy of a photocatalyst in some film of a latent-image lithographic plate according to claim 1.

[Claim 4] The airline printer which uses a latent image according to claim 2 as a visible image in a hydrophilic property or hydrophobic ink, and imprints this hydrophilic property or hydrophobic ink in a form.

[Claim 5] The manufacture approach of the latent-image lithographic plate according to claim 1 to 4 characterized by consisting of a photocatalyst which denaturalized with the hydrosilyl radical content compound which has a hydrophilic radical, and a latent-image lithographic plate, and an airline printer.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] About the lithographic plate used for an airline printer, this invention has the photocatalyst film in more detail, and relates to the latent-image lithographic plate with which the latent image formed on this film of light constitutes a lithographic plate.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the lithographic plate was made using the photograph technique. For example, the positive film was created and it was made by being burned on a PS plate and back-developing negatives.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Two or more processes are required for work of a lithographic plate using a photograph technique, time amount is required for work of a lithographic plate, cost also had the trouble of being high, when it was especially little printing, this effect is serious and innovation of lithographic plate creation was called for.

[0004]

[Means for Solving the Problem] Artificers reached this invention, as a result of inquiring wholeheartedly that the above-mentioned technical problem should be solved. That is, it is the latent-image lithographic plate which the contact angle of the this coat and water in 20 degrees C of the part which irradiated the light which has the film containing the 1st photocatalyst and the hydrophilic compound of this invention, and a silicone system compound, and contains energy higher than the bandgap energy of a photocatalyst with these some film increases from optical exposure before by 10 degrees or more.

[0005] It is the latent-image lithographic plate which has the latent image which consists of the exposure part or the non-irradiating part of the light which contains energy higher than the bandgap energy of a photocatalyst in the film of a latent-image lithographic plate 1st given [ the 2nd invention ] in invention. The 3rd of invention is the manufacture approach of the latent-image lithographic plate which forms the latent image of the 2nd publication of invention in some film of a latent-image lithographic plate given in 1 of invention by irradiating the light containing energy higher than the bandgap energy of a photocatalyst.

[0006] The 4th of invention uses the latent image of a publication as a visible image in a hydrophilic property or hydrophobic ink the 2nd of invention, and is this hydrophilic property or an airline printer which imprints hydrophobic ink in a form. The 5th is the manufacture approach of the latent-image lithographic plate of the 1-4th publications of invention characterized by consisting of a photocatalyst which denaturalized with the hydrosilyl radical content compound which has the hydrophilic radical of invention, and a latent-image lithographic plate, and an airline printer. Hereafter, this invention is explained to a detail.

[0007] As a photocatalyst used in this invention, TiO<sub>2</sub>, ZnO, SrTiO<sub>3</sub>, CdS, GaP, InP, GaAs, BaTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>NbO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub> and SnO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, What added or fixed the oxide of

metals, such as Pt, Rh, Ru, Nb, Cu, Sn, nickel, and Fe, and/or a metal can be used for Cu<sub>2</sub>O, SiC, SiO<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub>, InPb, RuO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> grade, and these. In these photocatalysts, TiO<sub>2</sub> (titanium oxide) is harmless, and since it is excellent also in chemical stability, it is desirable. Both anatase and rutile and BURUKKAITO can be used as titanium oxide.

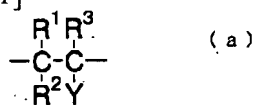
[0008] The fine particles which generally consist of a detailed particle are very difficult for making even a primary particle distribute these aggregated particles again a top with many surface characteristics made useless, in order that two or more primary particles may form the aggregated particle condensed powerfully. On the other hand, in the case of a photocatalyst sol, since the photocatalyst particle exists in the form near a primary particle, it can use a surface characteristic effectively, and since formation of a transparent coat is easy, it can use it preferably. Since the volume average dispersed particle diameter of the mixture of a primary particle and an aggregated particle can use effectively the surface characteristic of the photocatalyst after a photocatalyst sol 300nm or less denaturalizing preferably especially, it is desirable. 200nm or less of 100nm or less 1nm or more of 80nm or less things 5nm or more is chosen suitably still more preferably still more preferably more preferably.

[0009] If the sol of titanium oxide is taken for an example as this photocatalyst sol For example, the titanium oxide hydrosol which makes water a dispersion medium and by which amalgam decomposition of the titanium oxide particle was carried out into it can be mentioned. For example, if the titanium oxide which neutralizes the metatitanic acid which carried out heating hydrolysis and generated the water solution of sulfuric-acid titanium or a titanium chloride with aqueous ammonia, and contains depositing water is made to wash and dehydrate a \*\* exception, the aggregate of a titanium oxide particle will be obtained. If amalgam decomposition of this aggregate is carried out to the bottom of operations, such as a nitric acid, a hydrochloric acid, or ammonia, a titanium oxide hydrosol will be obtained. Moreover, as a titanium oxide hydrosol, amalgam decomposition of the titanium oxide particle is carried out under an operation of an acid and alkali, or a distributed stabilizer is used if needed without an acid or alkali, and the sol underwater distributed under powerful shearing stress can also be used. In addition, the titanium oxide hydrosol is marketed as a titania sol.

[0010] The comparatively low thing of the viscosity (20 degrees C) of such a hydrosol is desirable, for example, should just be in the range which is 2000 cPa-s - 0.5 cPa-s extent. desirable -- 1000cPa-s- it is 500 cPa-s - 1 cPa-s still more preferably 1 cPa-s. As a hydrophilic compound used in this invention, the compound of the number average molecular weight 100-1 million which has the following structural unit (a) and/or (b) can be mentioned.

[0011]

[Formula 1]



(R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, and R<sub>4</sub> express independently the hydrocarbon group whose carbon number it is not necessary to have even if it has a hydrogen atom or a substituent is 1-20 pieces among a formula, respectively.) Y expresses the univalent organic radical which has at least one hydrophilic radical chosen from the group which consists of hydroxyl, the amino group, an amide group, a carboxyl group or its salt, a phosphoric-acid radical or its salt, a sulfone radical or its salt, and a polyoxyalkylene group, or this hydrophilic radical.

[0012] As an example of the above-mentioned hydrophilic compound, for example Polyvinyl alcohol, denaturation polyvinyl alcohol, Partial saponification polyvinyl acetate, an acrylic-acid polymer (a copolymerization object is included), a methacrylic-acid polymer (a copolymerization object is included), An acrylamide polymer (a copolymerization object is included), a styrene sulfonic-acid polymer (a copolymerization object is included), A vinyl-pyrrolidone polymer (a copolymerization object is included), the poly allylamine, polyethylene glycols, a polyethylene-glycol-polytetramethylene



glycol copolymer, a carboxyl methylation cellulose, a carboxyl methylation nitrocellulose, etc. can be mentioned.

[0013] the photocatalyst (A) and the hydrophilic compound (B) which were mentioned above in the coating constituent of this invention -- a solid content weight ratio -- the included system of (A)/(B) = 0.001-1000 which comes out of comparatively is desirable. The photocatalyst in this invention may contain the silicone system compound (C). By including a silicone system compound, the rate of increase by irradiating the light containing energy higher than the bandgap energy of the photocatalyst of the contact angle of the coat and water to form becomes more remarkable.

[0014] The resin which contains the compound shown, for example with the following average empirical formula (1) as a silicone system compound (C) used in this invention can be mentioned. In this resin, other resin, such as colloidal silica, acrylic and an epoxy system, and an urethane system, can be included in addition to the compound shown with this average empirical formula (1) (for example, acrylic-silicone resin, epoxy-silicone resin, urethane-silicone resin, etc.). The amount of compounds shown with the average empirical formula in this resin in this case (1) has 1 - 80 desirable % of the weight.

[0015]

$R_qQ_rSiO(4-q-r)/2$  (1)

(R expresses among a formula the functional group which consists of one sort of a hydrogen atom or the organic radical of monovalence, or two sorts or more.) Q expresses an alkoxy group, a hydroxy group, or a halogen atom. It is  $0 \leq q < 4$  and  $0 \leq r < 4$ , and is  $0 < (q+r) \leq 4$ .

the photocatalyst (A) and silicone system compound (C) which mentioned the film of this invention above -- a solid content weight ratio -- the included system of (A) / (C) = 0.001-1000 which comes out of comparatively is desirable. The film which consists of a denaturation photocatalyst which has the hydrophilic compound which denaturalized with the hydrosilyl radical content compound which has the hydrophilic radical shown, for example with the following average empirical formula (2) as a desirable example of the film containing the photocatalyst, the hydrophilic compound, and silicone system compound (C) in this invention is mentioned.

$HpR_qQ_rY_1tSiO(4-p-q-r-t)/2$  (2)

(Y<sub>1</sub> expresses among a formula the functional group which consists of one sort of the organic radical of the monovalence containing a hydrophilic radical, or two sorts or more.) R expresses the functional group which consists of one sort of the organic radical of monovalence, or two sorts or more. Q expresses an alkoxy group, a hydroxy group, or a halogen atom. It is  $0 < p < 4$ ,  $0 \leq q < 4$ ,  $0 \leq r < 4$ , and  $0 < t < 4$ , and is  $\leq (p+q+r+t) 4$ .

As an example of a compound expressed with an average empirical formula (2), the compound expressed with the following type (3), for example can be mentioned.

[0016]

$(R_5HSiO)_a(R_5R_6SiO)_b(R_5Y_2SiO)_c(R_5ZSiO)_d(R_5R_5R_5SiO_{1/2})_e$  (3)

(R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> express among a formula the hydrocarbon group whose carbon number it is not necessary to have even if it has a substituent independently, respectively is 1-30 pieces.) Y<sub>2</sub> expresses at least one hydrophilic radical chosen from the group which consists of a univalent radical containing the univalent radical containing the univalent radical containing a carboxyl group or its salt, a phosphoric-acid radical, or its salt, a sulfone radical, or its salt, and a polyoxyalkylene group. The univalent radical in which Z contains an epoxy group, the univalent radical containing an acryloyl radical, The univalent radical containing a meta-acryloyl radical, the univalent radical containing a cyclic anhydride, The univalent radical containing a keto radical, the univalent radical containing hydroxyl, the univalent radical containing the amino group, The univalent radical containing a carboxyl group, the univalent radical containing a hydrazide radical, the univalent radical containing an isocyanate radical, The univalent radical containing an isothiocyanate radical, the univalent radical containing an annular carbonate radical, The group which consists of a univalent radical which has the reactant radical chosen from the univalent radical containing an ester group, And at least one organic radical chosen from the univalent radical containing the hydrocarbon group whose carbon number it is not necessary to have even if it has

a univalent radical containing the fluoro alkyl group of carbon numbers 1-30 and a substituent is 1-30 pieces is expressed.

[0017] a and c are one or more integers, and b and d are 0 or one or more integers. e is 0 or 2. Moreover, it is  $\leq (a+b+c+d) 10000$ . Moreover, a random copolymer or a block copolymer is sufficient as the above-mentioned silicone compound.

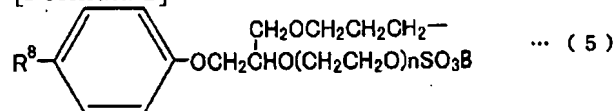
In the compound expressed with the above-mentioned formula (3), in the case of  $e=0$ , an annular silicone compound is expressed, and, in the case of  $e=2$ , a chain-like silicone compound is expressed. The univalent radical containing the univalent radical containing the sulfone radical expressed with the polyoxyethylene radical expressed with a formula (4) or a formula (5) as a desirable example of the organic radical (Y2) of the monovalence containing the hydrophilic radical in the hydrosilyl radical content compound which has the hydrophilic radical shown with the above-mentioned average empirical formula (3) here, or its salt, the carboxyl group further expressed with a formula (7), or its salt etc. can be mentioned.

$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{R}^7$  (4)

(m expresses the integer of 1-1000 among a formula.) R7 expresses the hydrocarbon group whose carbon number it is not necessary to have even if it has a substituent is 1-30 pieces.

[0018]

[Formula 2]



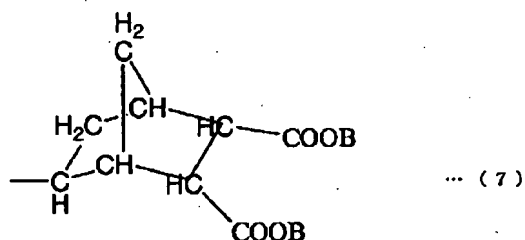
(n expresses the integer of 1-100 among a formula.) R8 expresses the hydrocarbon group whose carbon number it is not necessary to have even if it has a substituent is 1-30 pieces. B expresses the permutation ammonium expressed with a hydrogen atom, alkali metal, ammonium, or a formula (6).

$\text{HNR}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11}$  (6)

(R9, R10, and R11 express independently the alkyl group of the carbon numbers 1-20 of a hydrogen atom or the shape of a straight chain which is not permuted or is permuted with hydroxyl, and the letter of branching, respectively.)

[0019]

[Formula 3]



(B expresses respectively independently among a formula the permutation ammonium expressed with a hydrogen atom, alkali metal, ammonium, or the above-mentioned formula (6).)

The hydrosilyl radical content silicone compound shown by the above-mentioned formula (3) can be obtained by the hydrosilylation reaction of the hydrosilyl radical content compound expressed for example, with the following type (8), and the carbon-carbon unsaturated bond compound which has a hydrophilic radical (Y2) and the carbon-carbon unsaturated bond compound which has other substituents Z if needed.

[0020]

$(\text{R}^5\text{HSiO})_a + (\text{R}^5\text{R}^6\text{SiO})_b + (\text{R}^5\text{R}^5\text{R}^5\text{SiO})_{1/2}^e$  (8)

(R5 and R6 express among a formula the hydrocarbon group whose carbon number it is not necessary to have even if it has a substituent independently, respectively is 1-30 pieces.) a and c are one or more integers, and d is b and 0, or one or more integers. e is 0 or 2. Moreover, it is  $\leq (a+b+c+d+e) 10000$ .

Moreover, a random copolymer or a block copolymer is sufficient as the above-mentioned hydrosilyl radical content compound (8).

The olefins which have a carboxyl group or its salt, a phosphoric-acid radical or its salt, a sulfone radical or its salt, a polyoxyalkylene group, and at least one hydrophilic radical chosen from the group which consists of a cyclic anhydride as a carbon-carbon unsaturated bond compound used for introducing a hydrophilic radical into the hydrosilyl radical content compound expressed with the above-mentioned formula (8), allyl compound ether, vinyl ether, vinyl ester, acrylic ester (meta), a styrene derivative, etc. are mentioned.

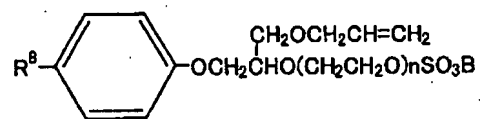
[0021] 5-norbornene -2, 3-dicarboxylic acid anhydride, etc. can be mentioned to the allyl compound ether and the pan which have a univalent radical containing the sulfone radical expressed with the polyoxyethylene radical content allyl compound ether expressed with a formula (9), or a formula (10) as a desirable example of a carbon-carbon unsaturated bond compound of having the above-mentioned hydrophilic radical, or its salt.

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{R}^7$  (9)

(m expresses the integer of 1-1000 among a formula.) R<sup>7</sup> expresses the hydrocarbon group whose carbon number it is not necessary to have even if it has a substituent is 1-30 pieces.

[0022]

[Formula 4]



... ( 1 0 )

(n expresses the integer of 1-100 among a formula.) R<sup>8</sup> expresses the hydrocarbon group whose carbon number it is not necessary to have even if it has a substituent is 1-30 pieces. B expresses the permutation ammonium expressed with a hydrogen atom, alkali metal, ammonium, or the above-mentioned formula (6).

The olefins which have the perfluoroalkyl radical expressed with a formula (11), for example as a carbon-carbon unsaturated bond compound used for introducing other substituents Z into the hydrosilyl radical content compound expressed with the above-mentioned formula (8), allyl compound ether, vinyl ether, and acrylic ester (meta) can be used.

[0023]  $-(\text{CF}_2)_g\text{CF}_3$  (11)

(g expresses the integer of 0-29 among a formula.)

As a carbon-carbon unsaturated bond compound used when the carbon number it is not necessary as a substituent Z to have even if it has a substituent introduces the univalent radical containing the hydrocarbon group whose number is 1-30, moreover, a propylene, 1-butene, 1-hexene, 1-octene, isobutene, a 5-methyl-1-butene, 2-hexene, a cyclohexene, and the olefins like 5-norbornene An acetic-acid allyl compound, a propionic-acid allyl compound, 2-ethylhexanoic acid allyl compound, benzoic acid Allyl ester, such as an allyl compound Allyl compound methyl ether, allyl compound ethyl ether, allyl compound-n hexyl ether, The allyl compound cyclohexyl ether, the allyl compound-2-ethylhexyl ether, Allyl compound ether, such as allyl compound phenyl ether and allyl glycidyl ether, A methyl acrylate, an ethyl acrylate (meta), butyl acrylate (meta), (Meta) 2-ethylhexyl acrylate, acrylic-acid (meta) cyclohexyl, (Meta) Acrylic ester (meta), such as acrylic-acid phenyl, vinyl acetate, (Meta) Carboxylic-acid vinyl ester, such as propionic-acid vinyl, butanoic acid vinyl, stearic acid vinyl, and benzoic-acid vinyl The methyl vinyl ether, ethyl vinyl ether, butyl vinyl ether, Other carbon-carbon unsaturated bond compounds, such as vinyl ether, such as isobutyl vinyl ether and cyclohexyl vinyl ether, styrene, acrylonitrile (meta), and crotonic-acid ester, etc. are mentioned. End olefins, such as 1-hexene and 1-octene, allyl ester, and allyl compound ether are [ among these ] desirable in respect of reactivity.

[0024] moreover, as a carbon-carbon unsaturated bond compound used for introducing a reactant radical

as a substituent Z An epoxy group, an acryloyl (meta) radical, a cyclic anhydride radical, a keto radical, hydroxyl, The amino group, a carboxyl group, a hydrazide radical, an isocyanate radical, a thio isocyanate radical, The olefins which have an annular carbonate radical and at least one reactant radical chosen from the group which consists of an ester group, allyl compound ether, vinyl ether, vinyl ester, acrylic ester (meta), a styrene derivative, etc. are mentioned.

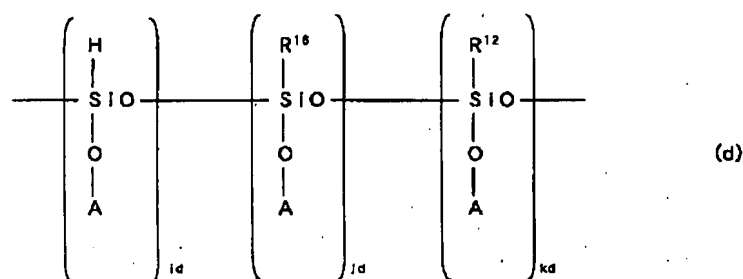
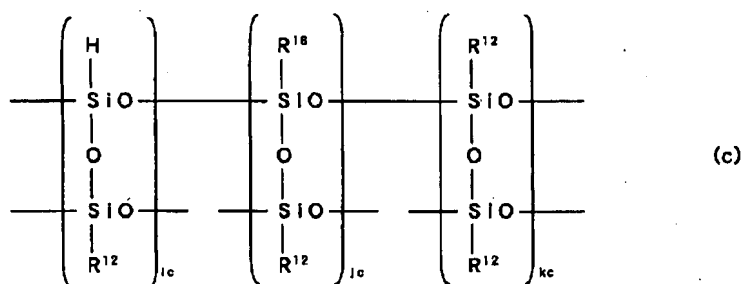
[0025] As a desirable example of a carbon-carbon unsaturated bond compound of having the above-mentioned reactant radical, allyl glycidyl ether, metaglycidyl acrylate (meta), an acrylic-acid (meta) allyl compound, diaryl ether, diallyl phthalate, acrylic-acid (meta) vinyl, crotonic-acid vinyl, ethylene GURIKORUJI (meta) acrylic ester, a maleic anhydride, 5-norbornene -2, 3-dicarboxylic acid anhydride, 5-hexene-2-ON, allyl compound isocyanate, allyl alcohol, ethylene glycol monoallyl ether, allylamine, etc. can be mentioned.

[0026] The hydrosilylation reaction of the hydrosilyl radical content compound expressed with the above-mentioned carbon-carbon unsaturated bond compound and a formula (8) can be preferably performed under existence of a catalyst by contacting the hydrosilyl radical content compound expressed with 0-200 degrees C by the carbon-carbon unsaturated bond compound and the formula (8) under existence of an organic solvent or nonexistence. As a catalyst of a hydrosilylation reaction, although the compound of a platinum group catalyst, i.e., a ruthenium, a rhodium, palladium, an osmium, iridium, and platinum is suitable, the compound of platinum and the compound of palladium are especially suitable. As a compound of platinum, for example A platinum chloride (II), a tetra-platinic chloride (II), A platinum chloride (IV), a hexachloroplatinic acid (IV), hexa chloro platinum (IV) ammonium, A hexa chloro platinum (IV) potassium, platinum hydroxide (II), diacid-ized platinum (IV), The thing which made a dichloro-dicyclopentadienyl-platinum (II) platinum-vinyl siloxane complex, a platinum-phosphine complex, a platinum-olefin complex, the simple substance of platinum, an alumina, a silica, and activated carbon support solid-state platinum is mentioned. As a compound of palladium, a palladium(II) chloride, chlorination tetra-ammine palladium (II) acid ammonium, oxidization palladium (II), etc. are mentioned, for example.

[0027] moreover, as an organic solvent which can be used for a hydrosilylation reaction For example, aromatic hydrocarbon, such as toluene and a xylene, a hexane, a cyclohexane, Ester, such as aliphatic hydrocarbon, such as a heptane, ethyl acetate, and n-butyl acetate Ketones, such as an acetone, a methyl ethyl ketone, and methyl isobutyl ketone Halogenated compounds, such as amides, such as ether, such as a tetrahydrofuran and dioxane, dimethylacetamide, and dimethylformamide, chloroform, a methylene chloride, and a carbon tetrachloride, dimethyl sulfoxide, nitrobenzenes, etc. and two or more sorts of such mixture are mentioned. Moreover, in this invention, the silicone compound which has the repeat unit expressed with the repeat unit expressed with the following average empirical formula (c) in a molecule and/or the following average empirical formula (d) as other examples which have the average empirical formula expressed with a formula (2) can also be mentioned.

[0028]

[Formula 5]



(In a formula (c) and a formula (d), R<sup>12</sup> is chosen from the following (a) by the substituent which is (c).) Moreover, R<sup>16</sup> is the following (b). A expresses a hydrogen atom, the hydrocarbon group of 1-30 carbon numbers, and at least one radical chosen from -SiR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>R<sup>15</sup> (they may differ from each other even if R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, and R<sup>15</sup> are the same, and they express a hydrogen atom or the hydrocarbon group of 1-30 carbon numbers.).

(a) Hydrogen atom.

(b) The univalent radical containing the univalent radical containing a carboxyl group or its salt, a phosphoric-acid radical, or its salt, a sulfone radical, or its salt, the organic radical containing at least one hydrophilic radical chosen from the group which consists of a polyoxyalkylene group.

(c) The univalent radical containing an epoxy group, the univalent radical containing an acryloyl radical, The univalent radical containing a meta-acryloyl radical, the univalent radical containing a cyclic anhydride, The univalent radical containing a keto radical, the univalent radical containing a carbonyl group, the univalent radical containing hydroxyl, At least one organic radical chosen from the univalent radical containing the hydrocarbon group whose carbon number it is not necessary to have even if it has the group which consists of the univalent radical containing the amino group, an alkoxy group, and hydroxyl, and a substituent is 1-30 pieces, and the univalent radical containing the fluoro alkyl group of 1-30 carbon numbers.

[0029] Moreover, it is  $0 < i_c < 1$ ,  $0 < j_c < 1$ ,  $0 \leq k_c < 1$ , and  $i_c + j_c + k_c = 1$ , and is  $0 < i_d < 1$ ,  $0 < j_d < 1$ ,  $0 \leq k_d < 1$ , and  $i_d + j_d + k_d = 1$ . the hydrosilyl radical content compound (C') with which the denaturation of a photocatalyst with the hydrosilyl radical content compound which has the hydrophilic radical expressed with the above-mentioned average empirical formula (2) in this invention has a photocatalyst (A) and this hydrophilic radical under existence of water and/or an organic solvent or nonexistence -- a solid content weight ratio -- it can carry out by  $(A)/(C's) = 0.001-1000$  coming out comparatively and mixing at 0-150 degrees C.

[0030] From mixed liquor, hydrogen gas is generated by actuation of this denaturation. Moreover, when titanium oxide is used, for example as a photocatalyst, reduction of Ti-OH radical is observed by actuation of the above-mentioned denaturation as reduction of the absorption of 3630-3640cm<sup>-1</sup> in an IR spectrum. The above-mentioned denaturation photocatalyst can predict that mere not mixture but

photocatalyst of the hydrosilyl radical content compound and photocatalyst which have the hydrophilic radical expressed with the above-mentioned average empirical formula (2) have some interactions, such as a chemical bond, between hydrosilyl radical content compounds from these things.

[0031] When performing the above-mentioned denaturation here, as an organic solvent which can be used, hydrophobic organic solvents, such as hydrophilic organic solvents, such as dioxane, a tetrahydrofuran, dimethylacetamide, an acetone, a methyl ethyl ketone, ethylene glycol, butyl cellosolve, ethanol, and a methanol, and toluene, a xylene, and a hexane, are mentioned, for example. Plastic paint can also be used for the coating constituent of this invention, mixing to it as occasion demands. There is especially no limit as this plastic paint, for example, an oil paint, lacquer, solvent system synthetic coating material, drainage system (acrylic resin system, epoxy resin system, urethane resin system, fluororesin system, silicone-acrylic resin system, alkyd resin system, amino-alkyd-resin system, vinyl resin system, unsaturated-polyester-resin system, chlorinated-rubber system, etc.) synthetic coating material (an emulsion system, aqueous resin system, etc.), non-solvent synthetic coating material (powder coatings etc.), a minerals coating, electrical insulating varnish, etc. can be illustrated.

[0032] Moreover, the component by which addition combination is carried out, for example, a pigment, a bulking agent, a dispersant, light stabilizer, a wetting agent, a thickener, a rheology control agent, a defoaming agent, a plasticizer, a membrane formation assistant, a rust-proofer, a color, antiseptics, etc. can respond to a coating etc. at each purpose, and it chooses, and it can combine and can usually blend with the coating constituent of this invention. The stable thing of the base of the latent-image lithographic plate which has the film containing the photocatalyst, the hydrophilic compound, and silicone system compound (C) of this invention is dimensionally desirable, and paper, the plate of metals (for example, aluminum, an aluminium alloy, zinc, iron, copper, etc.), and the film and plate of plastics (for example, cellulose, such as cellulose acetate and a cellulose nitrate, polyethylene terephthalate, polyethylene, polypropylene, a polycarbonate, etc.) are mentioned. The thickness of these bases may be set as arbitration according to a printing machine. Surface preparation may be performed to these bases if needed, for example, surface roughening processes, such as anodizing to metals, such as metal vacuum evaporation processing to paper or plastics and aluminum, graining processing, and ball polish, alkali etching processing, neutralization processing, etc. are mentioned.

[0033] Although what kind of approach is sufficient as the method of making the film which contains a photocatalyst, a hydrophilic compound, and a silicone system compound (C) in the above-mentioned base form, its approach of applying the coating liquid containing a photocatalyst, a hydrophilic compound, and a silicone system compound (C) is simple as the manufacture approach of a lithographic plate, and it is a desirable approach. As the method of application to the base material of the above-mentioned coating liquid, a spray blasting method, the flow coating method, the roll coat method, a DIP coating method, a spin coating method, screen printing, the casting method, gravure, a flexographic printing method, etc. can be mentioned, for example.

[0034] a suitable solvent, for example, water, alcohols, hydrocarbons, ether, ester, and amides may come out of and dilute components, such as a photocatalyst, a hydrophilic compound, and a silicone system compound (C), if needed in the case of spreading. Although especially a limit does not have the thickness of this coat, it is usually applied so that it may become the range of 0.05-1000micro. Moreover, before applying the above-mentioned photocatalyst, a hydrophilic compound, a silicone system compound (C), etc. to a base material, a polymer layer may be prepared as an interlayer. Although there is especially no limit if the polymer used in that case does not bring about a fault important for a printing property, the polymer which consists of unsaturated compounds, such as an acrylic monomer, ethylene, a propylene, styrene, acrylonitrile, and vinyl acetate, for example (meta), a silicone polymer, a fluorine-containing polymer, a cellulosic, etc. can be illustrated. Although especially a limit does not have this interlayer's thickness, it is usually applied so that it may become the range of 0.05-1000micro.

[0035] Thus, a latent-image lithographic plate is obtained by forming the partial hydrophobic film with which the contact angle with the water in 20 degrees C of that part increased the light containing energy higher than the bandgap energy of the photocatalyst contained in this coat from optical exposure before

by 10 degrees or more by irradiating these some coats using the formed lithographic plate. For example, when using oily ink for printing, water spreads into the part by which the optical exposure of the part by which the optical exposure was carried out will not be carried out if ink and concordance are good and use dampening water for coincidence, it is made by the amount of [ a part for an ink attaching part, and ] water attaching part on a printing plate, and ink is imprinted by the printed side by contacting paper etc. When using water ink, ink is crawled, ink is held at the part which is not irradiated, and the part which has irradiated light is similarly imprinted by paper etc.

[0036] Manufacture of the above-mentioned latent-image lithographic plate is explained more concretely. The approach using the technique of CPT which uses the lith film currently performed from the former and records it on a direct lithographic plate from digital data besides the approach of exposing etc. can be used for manufacture of a latent-image lithographic plate. If the light source to irradiate contains photocatalyst absorption light, there is especially no limit, but laser light is desirable when using especially by CPT. For example, a mercury-vapor lamp, a tungsten halogen lamp, other metal halide lamps, a xenon lamp, a helium cadmium laser, a water-cooled argon laser, nitrogen gallium laser, etc. can be illustrated.

[0037] Although photocatalysts, such as titanium oxide, carry out absorption excitation of the light according to the exposure quantity of light and the lithographic plate of this invention changes the contact angle (that is, a hydrophilic property and hydrophobicity) of surface water, change will not be carried out if the quantity of light more than fixed is exceeded. It is not necessary to irradiate light to the quantity of light whose the change of this is lost, and the contact angle of water should just change 10 degrees or more from an exposure or before especially in this invention. although the exposure quantity of light required for this change changes with properties of an image formation layer to have a photocatalyst -- desirable -- 0.05 - 100 joule/cm<sup>2</sup> -- it is 0.05 - 10 joule/cm<sup>2</sup> more preferably.

[0038] Moreover, since the same effectiveness is acquired even if reciprocity law is materialized in general in an optical exposure, for example, it performs exposure for 100 seconds by 10 mW/cm<sup>2</sup>, and it performs exposure for 1 second by 1 W/cm<sup>2</sup>, as long as it has activity light, selection of the light source can be chosen freely and irradiation time is also chosen according to the light source. After treatment of the lithographic plate exposed by the above-mentioned approach is carried out by the etchant which contains the rinse and gum arabic containing aqueous water, a surface active agent, etc., and a starch derivative by request. Thus, an airline printer is equipped with the obtained original edition, and printing is presented with it. For example, in the case of the offset-printing equipment using oleophilic (hydrophobicity) ink, the original edition is twisted around a printing cylinder, ink and dampening water are supplied, water is held to the non-latent-image field of a hydrophilic property, ink is held to an oleophilic latent-image field, and offset printing etc. is performed.

[0039] Moreover, the application to the equipment incorporating latent-image exposure and printing is also possible, and JP,10-250027,A, No. 123804 [ 11 to ], No. 123805, No. 123806, No. 123807, etc. are mentioned as the example. After the laser (for example, ultraviolet laser) which contains predetermined absorption wavelength by the command of a host computer has the lithographic plate top of this invention scanned, patterning is attached, and dampening water is attached if needed and carrying ink, the approach imprinted by the form so that it may be carried out by the usual printing can be illustrated.

[0040] Moreover, after it exposes the lithographic plate of this invention completely by the light (for example, ultraviolet laser) containing predetermined absorption wavelength and it carries out hydrophilization as another method, the approach of performing patterning can also be illustrated by making a lithographic plate surface layer contact using the heating element array which has a thermal head. The airline printer which included the above-mentioned patterning and printing in one is also included in the claim of this invention.

[0041]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention to a detail, this invention is not limited to these. The section in an example, the example of a comparison, and a synthetic example means the weight section. The measuring method of various physical properties used into an example, the example of a comparison, and a synthetic example is as follows.

[0042] \*\* The volume average dispersed particle diameter volume average dispersed particle diameter was measured using the wet grading-analysis meter (Nikkiso Co., Ltd. make micro truck UPA-9230).  
\*\* The contact angle meter ( CA-X150 made from Consonance Interface Science) was used for the contact angle with the water of a contact angle member with the water of a member, and it measured the contact angle 1 minute after waterdrop is dropped in 20 degrees C.  
\*\* The viscosity of a viscosity photocatalyst hydrosol was measured using the Brookfield viscometer on Rota No.2, rotational frequency 60rpm, and 20-degree C conditions.

[0043]

[The synthetic example 1] Composition of the hydrosilyl radical content compound (i) which has a hydrophilic radical.

The methylhydrogensiloxane-dimethylsiloxane copolymer (trade name: KF9901, product [ made from Shin-etsu Chemistry ], thing of hydrosilyl radical 7.14 mmol/g (catalog value)) 50 section was added in the dioxane 91.7 section put into the reactor which has a reflux condenser, a thermometer, and churning equipment, and the temperature up was carried out to 80 degrees C under churning. this -- polyoxyethylene allyl compound methyl ether (trade name: -- uni-OKKUSU [ ] -- MUS-8 and the Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make --) The solution which dissolved the thing 125 section of weight average molecular weight 800 (catalog value) and the 5-% of the weight isopropanol solution 0.5 section of platinum chloride (IV) acid 6 hydrate in the dioxane 83.3 section is added over about 1 hour at 80 degrees C. The dioxane solution of the hydrosilyl radical content compound (i) which has a hydrophilic radical was obtained by cooling, after continuing churning at 80 more degrees C for 2 hours.

[0044] After adding and mixing the butyl-cellosolve 8 section, when 8ml of 1-N sodium-hydroxide water solutions was added in the dioxane solution 1.35 section of a hydrosilyl radical content compound (i) which has the obtained hydrophilic radical, in 26 degrees C, 19.0ml hydrogen gas was generated in it. The hydrosilyl radical weight in the dioxane solution of the hydrosilyl radical content compound (i) which has the hydrophilic radical calculated from the amount of hydrogen generation was 0.55 mmol/g (the hydrosilyl radical weight converted into per methylhydrogensiloxane-dimethylsiloxane copolymer is about 3.9 mmol/g).

[0045]

[The synthetic example 2] Composition of the photocatalyst which denaturalized with the hydrosilyl radical content compound (i) which has a hydrophilic radical.

an anatase mold titanium oxide sol (trade name: -- the tie knock A-6 and the Taki Chemical Co., Ltd. make --) with a number average dispersed particle diameter of 10nm put into the reactor which has a reflux condenser, a thermometer, and churning equipment The dioxane solution 23.3 section of a hydrosilyl radical content compound (i) which has the hydrophilic radical compounded in the synthetic example 1 is added over about 30 minutes at the room temperature of 30 degrees C in the thing 500 section with an ammonia amalgam-decomposition mold, a % of the weight [ of TiO<sub>2</sub> concentration ] of 6, and an average crystallite diameter of 10nm (catalog value). The denaturation titanium oxide sol with a number average dispersed particle diameter of 15nm with very good dispersibility was obtained by continuing churning for further 3 hours. The hydrogen capacity generated with the reaction of the hydrosilyl radical content compound (i) which has a hydrophilic radical at this time was 250ml in 26 degrees C.

[0046]

[The synthetic example 3] Composition of the photocatalyst organosol which denaturalized with the hydrosilyl radical content compound (i) which has a hydrophilic radical.

The water 150 section was added in the anatase mold titanium oxide sol (trade name: thing with STS-02, Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. make, hydrochloric-acid amalgam-decomposition mold, 30 % of the weight [ of TiO<sub>2</sub> concentration ], and an average crystallite diameter of 7nm (catalog value)) 300 section with a volume average dispersed particle diameter of 14nm put into the reactor which has a reflux condenser, a thermometer, and churning equipment, and it held at 30 degrees C under churning. The denaturation titanium oxide sol with a volume average dispersed particle diameter of 29nm with very good dispersibility was obtained by adding to this the dioxane solution 70 section of a hydrosilyl radical



content compound (i) which has the hydrophilic radical compounded in the synthetic example 1 over about 30 minutes under churning at 30 degrees C, and continuing churning at 30 more degrees C for 3 hours. The hydrogen capacity generated with the reaction of the hydrosilyl radical content compound (i) which has a hydrophilic radical at this time was 610ml in 24 degrees C.

[0047] let butyl cellosolve of 6 % of the weight of solid content be a solvent by carrying out reduced pressure removal of the water in an evaporator, and carrying out solid content adjustment by butyl cellosolve after adding [ in the denaturation titanium oxide sol 440 obtained section ] the butyl-cellosolve 440 section over about 10 minutes under churning at a room temperature (23 degrees C) -- the good denaturation titanium oxide organosol of dispersibility was obtained very much.

[0048]

[Example 1] It grained after degreasing an aluminum plate (quality of the material 1050) with a thickness of 0.30mm, and anodizing was performed after alkali cleaning and neutralization processing. After carrying out spray coating so that thickness may be set to 2micro on the aluminum plate by which the titanium oxide sol which denaturalized with the hydrosilyl radical content compound which has the hydrophilic radical obtained in the synthetic example 2 was processed, 80 degrees C dried for 30 minutes, and the lithographic plate which has the transparent and smooth coating film was obtained.

[0049] The lith film manuscript which has a positive image was put on this front face, and it stuck to it mechanically with silica glass from the top. As the light source, 500W high pressure mercury vapor lamp was used for this, and exposure was performed to it for 15 minutes. When the contact angle was measured, it was 27 degrees before the exposure and after the exposure were the 96 exposure sections and 27 non-exposed areas. The OLIVER 52 one side printing machine made from SAKURAI was equipped with this version, pure water was used as dampening water, Newchampion F gross 85 made from the Dainippon Ink chemistry Japanese ink was used as ink, and offset printing of three omasums was performed. Clear printed matter was obtained and damage on a lithographic plate was not seen, either.

[0050]

[Example 2] Silicon-acrylic coating agent (trade name: Bisto RETAL (NSC-200A), the Nippon Soda Co., Ltd. make, thing of 20 % of the weight of solid content.) They are the under coat membrane formation drugs in a photocatalyst coating agent. The denaturation titanium oxide organosol 150 section obtained in the synthetic example 3 in the 100 sections was added over about 10 minutes under churning at the room temperature (23 degrees C), and the photocatalyst titanium oxide constituent was obtained. After carrying out spray coating so that thickness may be set to 10micro on the aluminum plate by which the obtained photocatalyst titanium oxide sol constituent was processed, 80 degrees C dried for 30 minutes, and the lithographic plate which has the transparent and smooth coating film was obtained. The lith film manuscript which has a positive image was put on this front face, and it stuck to it mechanically with silica glass from the top. As the light source, 500W high pressure mercury vapor lamp was used for this, and exposure was performed to it for 15 minutes.

[0051] When the contact angle was measured, it was 26 degrees before the exposure and after the exposure were the 88 exposure sections and 26 non-exposed areas. The OLIVER 52 one side printing machine made from SAKURAI was equipped with this version, pure water was used as dampening water, Newchampion F gross 85 made from the Dainippon Ink chemistry Japanese ink was used as ink, and offset printing of three omasums was performed. Clear printed matter was obtained and damage on a lithographic plate was not seen, either.

[0052]

[The example 1 of a comparison] After carrying out spray coating so that thickness may be set to 10micro on the aluminum plate by which the anatase mold titanium oxide sol (trade name: thing with the tie knock A-6, the Taki Chemical Co., Ltd. make, an ammonia amalgam-decomposition mold, a % of the weight [ of TiO<sub>2</sub> concentration ] of 6, and an average crystallite diameter of 10nm (catalog value)) was processed, 80 degrees C dried for 30 minutes, and the lithographic plate which has the transparent and smooth coating film was obtained. The lith film manuscript which has a positive image was put on this front face, and it stuck to it mechanically with silica glass from the top. As the light

source, 500W high pressure mercury vapor lamp was used for this, and exposure was performed to it for 15 minutes. When the contact angle was measured, it was 28 degrees before the exposure and after the exposure were the 31 exposure sections and 28 non-exposed areas. Since this version had the small difference of a contact angle, printing was impossible.

[0053]

[The example 2 of a comparison] Silicon-acrylic coating agent (trade name: Bisto RETAL (NSC-200A), the Nippon Soda Co., Ltd. make, thing of 20 % of the weight of solid content.) They are the under coat membrane formation drugs in a photocatalyst coating agent. After carrying out spray coating so that thickness may be set to 10micro on the processed aluminum plate, 80 degrees C dried for 30 minutes, and the lithographic plate which has the transparent and smooth coating film was obtained. The lith film manuscript which has a positive image was put on this front face, and it stuck to it mechanically with silica glass from the top. As the light source, 500W high pressure mercury vapor lamp was used for this, and exposure was performed to it for 15 minutes. When the contact angle was measured, it was 28 degrees before the exposure and after the exposure were the 32 exposure sections and 28 non-exposed areas. Since this version had the small difference of a contact angle, printing was impossible.

[0054]

[Example 3] Ar laser was circularly irradiated with having used in the example 1 at the lithographic plate before the same exposure. When oleophilic ink was put on this lithographic plate, the image was formed as irradiated and printing became possible.

[0055]

[Effect of the Invention] Manufacture of the latent-image lithographic plate according to the light containing energy higher than the bandgap energy of a photocatalyst to an exposure is possible for the lithographic plate which has the film containing the photocatalyst, the hydrophilic compound, and silicone system compound of this invention, this latent-image lithographic plate does not need after treatment, either, but clear printing is possible for it.

---

[Translation done.]